

## BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-199597

(43)Date of publication of application : 19.07.1994

(51)Int.Cl.

C30B 29/20

C30B 27/00

C30B 27/02

G02B 1/02

(21)Application number : 04-303103

(71)Applicant : NATL INST FOR RES IN INORG MATER

(22)Date of filing : 15.10.1992

(72)Inventor : MIYAZAWA YASUTO

MORITA SHOJI

SEKIWA HIDEYUKI

## (54) PRODUCTION OF ALUMINUM OXIDE SINGLE CRYSTAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To control supercooling and to produce an aluminum oxide single crystal free from defects such as bubbles and precipitates and having satisfactory crystallinity.

CONSTITUTION: When an aluminum oxide single crystal contg. at least Al and O is produced by a melting and solidifying method, gas prepd. by mixing a neutral or inert gas with 0.01-100vol.% H<sub>2</sub> or CO is used as atmospheric gas. This gas is especially effective in the case of growth of an aluminum oxide single crystal contg. a transition metal such as Ti or Cr substd. for part of the lattice points of Al. A high-quality single crystal having a large diameter can stably be supplied especially by adopting the Czochralski method. This single crystal is used as the oscillation element of solid state laser or an optical crystal.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.10.1992

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.04.1995

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

# BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-199597

(43)公開日 平成 6 年(1994) 7 月19日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/20		8216-4G		
27/00				
27/02				
G 0 2 B 1/02		8807-2K		

審査請求 有 請求項の数 2 (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平4-303103	(71)出願人 591030983 科学技術庁無機材質研究所長 茨城県つくば市並木 1 丁目 1 番地
(22)出願日 平成 4 年(1992)10月15日	(72)発明者 宮沢 靖人 茨城県つくば市並木 3 丁目661 (72)発明者 森田 章二 神奈川県横浜市金沢区幸浦 1 丁目 8 番 1 号 (72)発明者 関和 秀幸 茨城県高萩市高戸町荒崎433- 1

(54)【発明の名称】 酸化アルミニウム単結晶の製造方法

(57)【要約】

【目的】 組成的過冷却を抑制し、気泡や析出物などの欠陥がない結晶性良好の酸化アルミニウム単結晶を製造する。

【構成】 少なくとも、アルミニウム及び酸素の2元素を含む酸化アルミニウム単結晶を溶融固化法により製造するに際して、中性又は不活性ガスに0.01~100体積%の水素又は一酸化炭素を混入したガスを雰囲気ガスとして用いることを特徴としている。特に、アルミニウム格子点の一部をチタン或いはクロムなどの遷移金属元素で置換した酸化アルミニウム単結晶を育成する場合に有効である。溶融固化法のうち、特にチョクラルスキー法を適用することにより、高品質で大口径の結晶を安定して供給することが可能である。この単結晶は固体レーザーの発振素子や光学結晶として用いられる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、アルミニウム及び酸素の2元素を含む酸化アルミニウム単結晶を熔融固化法により製造するに際して、中性又は不活性ガスに0.01～100体積%の水素又は一酸化炭素を混入したガスを雰囲気ガスとして用いることを特徴とする酸化アルミニウム単結晶の製造方法。

【請求項2】 アルミニウム格子点の一部を遷移金属元素で置換する請求項1に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体レーザの発振素子や光学結晶として用いられる酸化アルミニウム単結晶の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】固体レーザは、小型で丈夫であると共にメンテナンスが殆ど必要ないことから、加工、計測、通信及び光化学など、様々な産業分野で利用されており、その重要性は今後、更に大きくなると予想される。

【0003】酸化アルミニウム単結晶は、熱的安定性、光学的特性及び機械的特性に優れているため、従来から、光学用窓材料やジュエルベアリング材料として用いられてきた。1960年に、クロムを添加した酸化アルミニウム単結晶(ルビー)がレーザ発振に成功して以来、遷移金属元素を添加した酸化アルミニウム単結晶は、固体レーザ材料としての利用も検討されている。特に、チタンを添加した酸化アルミニウム単結晶は、発振波長域の広い波長可変固体レーザとして、近年、大きな注目を集めている。

【0004】酸化アルミニウム単結晶を含め、光学用途に用いられる酸化物単結晶は、その結晶性や大口径化の観点から、熔融固化法によって育成されることが多い。しかし、熔融固化法によって異種元素を添加した酸化物単結晶を育成する場合、異種元素の添加量や育成速度によっては、組成的過冷却現象が生ずる。特に、チタンやクロムのように、偏析係数の小さい元素を添加した場合、組成的過冷却が起こり易い。組成的過冷却が生ずると、結晶内に気泡や析出物などの欠陥が発生し、結晶の光学的特性が極端に低下するという問題点がある。気泡や析出物などの欠陥は、結晶育成後のいかなる処理によっても除去することができないため、結晶育成の段階でこのような欠陥の発生を抑制しておく必要がある。

【0005】組成的過冷却現象を抑制する手段としては、融液内の温度勾配を大きくすることが有効ではあるが、融液内の温度勾配を大きくしすぎると、育成した結晶に歪みが生じ、割れが発生し易くなる。

【0006】本発明は、上記従来技術による酸化アルミニウム単結晶の製造方法の問題点に鑑みてなされたものであって、組成的過冷却を抑制し、気泡や析出物などの

欠陥がない結晶性良好の酸化アルミニウム単結晶を製造し得る方法を提供することを目的とするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前述した目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、熔融固化法による結晶育成において、育成雰囲気によって融液の対流を制御できること、更に、制御された融液対流は、添加元素を加えた酸化アルミニウム単結晶の育成においても、組成的過冷却の抑制に有効であることを見出し、ここに本発明をなしたものである。

【0008】すなわち、本発明は、少なくとも、アルミニウム及び酸素の2元素を含む酸化アルミニウム単結晶を熔融固化法により製造するに際して、中性又は不活性ガスに0.01～100体積%の水素又は一酸化炭素を混入したガスを雰囲気ガスとして用いることを特徴とする酸化アルミニウム単結晶の製造方法を要旨としている。

【0009】以下に、本発明を更に詳細に説明する。

## 【0010】

## 20 【作用】

【0011】前述した通り、熔融固化法による酸化アルミニウム単結晶の育成において、中性又は不活性ガス雰囲気0.01～100体積%の水素或いは一酸化炭素を混入し、酸素分圧を低下させることにより、融液対流が著しく促進される。融液対流の促進には、酸素分圧の低下に伴う表面張力或いは粘性係数などの融液物性の変化が関与していると考えられる。融液対流が促進されると、その攪拌効果によって成長界面近傍の添加元素の分布が均一化され、組成的過冷却が抑制される。

30 【0012】この方法によれば、従来の雰囲気では、組成的過冷却のために、気泡や析出物などの欠陥が発生する融液組成或いは育成速度においても、良好な特性を有する結晶を得ることが可能である。特に、アルミニウム格子点の一部をチタン或いはクロムなどの遷移金属元素で置換した酸化アルミニウム単結晶を育成する場合に有効である。

【0013】中性又は不活性ガスとしては、例えば、窒素、ヘリウム、アルゴンなどのガスを使用できる。

40 【0014】この中性又は不活性ガスに混合する水素又は一酸化炭素ガス量が0.01体積%未満では、上述のような効果が期待でない。したがって、混合割合は0.01～100体積%とする。好ましい範囲は1～20体積%である。

【0015】本発明における熔融固化法としては、チョクラスキー法その他、FZ法或いはEFG法等にも適用できる。このうち、結晶の品質の管理及び大口径化の観点から、チョクラスキー法が優れている。

50 【0016】なお、熔融固化法における他の条件、例えば、原料の混合割合或いは遷移金属添加量や、単結晶育成条件などは特に制限されないことは云うまでもない。

【0017】次に本発明の代表的な実施例を示す。

【0018】

【実施例1】

【0019】結晶育成は、高周波誘導加熱法によるチョクラスキー法により行った。原料として、酸化アルミニウム(純度99.999%)に1.0重量%の酸化チタン(純度99.99%)を加えた粉末を乾式で十分混合したものをCIP成型(圧力4ton/cm<sup>2</sup>)した後、大気中、1500℃で15時間焼結し、イリジウムるつぼ(50φ×50h×1.5mm)に充填した。イリジウムるつぼの周囲は、酸化ジルコニウムのバブル及び耐火るつぼによって、断熱・保温した。

【0020】結晶育成条件は、育成方位c軸、結晶回転数20rpm、引上げ速度2.0mm/hrとした。また、育成雰囲気として、窒素に10体積%の水素を混合したガスを2000ml/minの流速で流した。直胴部の直径は、ロードセルを用いた自動直径制御機構により制御した。るつぼに充填した原料の約50%を引上げて、育成を終了した。得られた結晶は、直径22mm、直胴部の長さ約60mmであった。結晶は透明のピンク色を呈しており、気泡、析出物及びクラックなどの欠陥は存在しなかった。また、育成方向に垂直にウエハを切出し、チタンの分布を調べた結果、チタンの面内分布は、ほぼ均一であることが分かった。

【0021】一方、比較のため、同一組成の原料を用い、同一の結晶育成条件において、育成雰囲気のみを窒素に1.5体積%の酸素を混合したガスに変えて育成したところ、組成的過冷却によると考えられる気泡及び析出物が無数に発生し、結晶は全く不透明であった。

【0022】

【実施例2】

【0023】結晶育成は、高周波誘導加熱法によるチョクラスキー法により行った。原料として、酸化アルミニウム(純度99.999%)に3.0重量%の酸化クロム(純度99.99%)を加えた粉末を乾式で十分混合した

ものをCIP成型(圧力4ton/cm<sup>2</sup>)した後、大気中、1500℃で15時間焼結し、イリジウムるつぼ(50φ×50h×1.5mm)に充填した。イリジウムるつぼの周囲は、酸化ジルコニウムのバブル及び耐火るつぼによって、断熱・保温した。

【0024】雰囲気として、アルゴンに5体積%の水素を混合したガスを2000ml/minの流速で流した。種結晶を融液に浸す前に、CCDカメラで融液表面の対流状況を観察したところ、るつぼの壁側からるつぼ中心に向かう比較的速い対流パターンが明瞭に認められた。

【0025】結晶育成条件は、育成方位c軸、結晶回転数20rpm、引上げ速度1.0mm/hrとした。直胴部の直径は、ロードセルを用いた自動直径制御機構により制御した。るつぼに充填した原料の約40%を引上げて、育成を終了した。得られた結晶は、直径20mm、直胴部の長さ約50mmであった。結晶は透明でピンク色を呈しており、気泡、析出物及びクラックなどの光散乱源は存在しなかった。

【0026】一方、同一組成の原料を用い、同一の結晶育成条件において、育成雰囲気のみをアルゴンに1.5体積%の酸素を混合したガスに変えて育成したところ、組成的過冷却によると考えられる気泡及び析出物が無数に発生し、結晶は全く不透明であった。

【0027】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、酸化アルミニウム単結晶を熔融固化法により製造するに際して、育成雰囲気中に水素又は一酸化炭素を所定割合で添加することにより、融液の対流を制御し、組成的過冷却を制御した良好な特性を有する酸化アルミニウム単結晶を製造できる。特に、アルミニウム格子点の一部をチタン或いはクロムなどの遷移金属元素で置換した酸化アルミニウム単結晶を育成する場合に有効である。熔融固化法のうち、特にチョクラスキー法を適用することにより、高品質で大口径の結晶を安定して供給することが可能である。